

009403163

WPI Acc No: 1993-096673/\*199312\*

XRAM Acc No: C93-042779

XRPX Acc No: N93-073757

Reversible heat sensitive recording material which forms and erases uniform images - having a low molecular heat sensitive layer, an anchor layer composed of a rubber resin and a support of PVC film

Patent Assignee: RICOH KK (RICO )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5038874	A	19930219	JP 91355079	A	19911220	199312 B
JP 3115070	B2	20001204	JP 91355079	A	19911220	200065

Priority Applications (No Type Date): JP 90414870 A 19901227

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	--------	----------	--------------

JP 5038874	A	9	B41M-005/26
------------	---	---	-------------

JP 3115070	B2	9	B41M-005/36	Previous Publ. patent JP 5038874
------------	----	---	-------------	----------------------------------

Abstract (Basic): JP 5038874 A

The material forms a heat sensitive layer on a support. The layer is mainly composed of an organic low molecular material distributed in the resin base material. The transparency of the layer reversibly changes with temp. An anchor layer mainly composed of a resin with rubber elasticity is formed between the heat sensitive layer and the support composed of hard polyvinylchloride film. It is formed by coating a resin liq. using an aq. solvent on the support and drying it.

USE/ADVANTAGE - The material can form and erase uniform images even if dirt or dust is adhered to the surface. Because the anchor layer contracts the heating material e.g. a thermal head, is attached to the recording material. When using hard polyvinylchloride film in the support, the recording material is not seriously affected by the coating liq. for forming the heat sensitive layer and can keep uniformity of the coating surfac

Dwg.0/2

Title Terms: REVERSE; HEAT; SENSITIVE; RECORD; MATERIAL; FORM; ERASE; UNIFORM; IMAGE; LOW; MOLECULAR; HEAT; SENSITIVE; LAYER; ANCHOR; LAYER; COMPOSE; RUBBER; RESIN; SUPPORT; PVC; FILM

Derwent Class: A14; A89; G05; P75

International Patent Class (Main): B41M-005/26; B41M-005/36

File Segment: CPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-E02E; A12-L05A; G06-F08

Plasdoc Codes (KS): 0009 0209 0231 0759 2318 2386 2393 2427 2437 2509 2513

2601 2622 2628 2726 2804 2809 2814

Polymer Fragment Codes (PF):

\*001\* 014 032 04- 061 062 063 316 331 398 402 408 409 414 431 435 443 477  
541 547 551 560 561 566 57- 63& 658 659 688 720

Derwent Registry Numbers: 1740-U

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-38874

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

B 41 M 5/26

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

6956-2H

B 41 M 5/18

101 A

6956-2H

101 F

審査請求 未請求 請求項の数4(全9頁)

(21)出願番号

特願平3-355079

(22)出願日

平成3年(1991)12月20日

(31)優先権主張番号 特願平2-414870

(32)優先日 平2(1990)12月27日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72)発明者 川口 誠

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 堀田 吉彦

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(72)発明者 小長谷 行夫

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式

会社リコー内

(74)代理人 弁理士 池浦 敏明 (外1名)

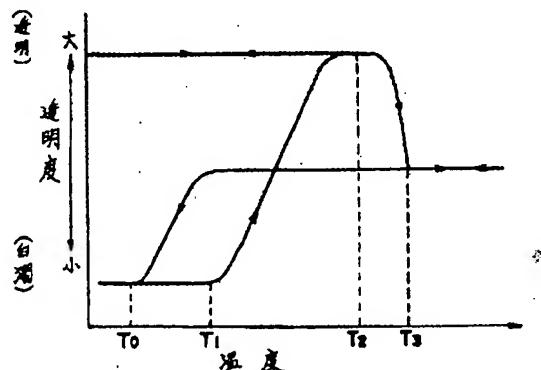
最終頁に続く

(54)【発明の名称】可逆性感熱記録材料

(57)【要約】

【構成】支持体上に、有機低分子物質を分散した樹脂母材から成り、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層、及び支持体と該感熱層との間にゴム弹性を有する樹脂層を主成分とするアンカー層とを設けた可逆性感熱記録材料。また、硬質ポリ塩化ビニルフィルム支持体上に有機低分子物質を分散した樹脂母材から成り、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層、及び該支持体と該感熱層との間にアンカー層(特に、水系溶媒を用いた樹脂液から形成されたもの、ゴム弹性を有する樹脂から形成されたもの)とを設けた可逆性感熱記録材料。

【効果】感熱記録材料表面にゴミ、ホコリ等が付着しても、アンカー層が収縮し、サーマルヘッド等の加熱体と該記録材料との密着性が良く、均一な画像形成及び消去ができる。また、支持体に硬質ポリ塩化ビニルフィルムを用いた場合でも、感熱層形成用塗布液による悪影響を受けず、塗布面が均一性に優れている。



1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、樹脂母材及びこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分とし、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層を設けた可逆性感熱記録材料において、支持体と感熱層との間にゴム弾性を有する樹脂を主成分とするアンカー層を設けたことを特徴とする可逆性感熱記録材料。

【請求項2】 硬質ポリ塩化ビニルフィルムからなる支持体上に、樹脂母材及びこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分とし、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層を設けた可逆性感熱記録材料において、支持体と感熱層との間にアンカー層を設けたことを特徴とする可逆性感熱記録材料。

【請求項3】 前記アンカー層が、水系溶媒を用いた樹脂液を前記支持体上に塗布し、乾燥させて設けたものであることを特徴とする請求項2記載の可逆性感熱記録材料。

【請求項4】 前記アンカー層が、ゴム弾性を有する樹脂からなることを特徴とする請求項2記載の可逆性感熱記録材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、温度による可逆的な透明度変化を利用して、記録及び消去を行なうための可逆性感熱記録材料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、一時的な画像形成が行なえ、不要となった時にはその画像の消去ができるようにした可逆性感熱記録材料が注目されている。その代表的なものとしては、ガラス転移温度( $T_g$ )が50~60°Cから80°C未満である低ガラス転移温度の塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体のような樹脂母材中に高級脂肪酸のような有機低分子物質を分散した感熱層を有する可逆性感熱記録材料が知られている(特開昭54-119377号、特開昭55-154198号などの公報)。

【0003】 更にこの感熱層を保護するために感熱層上に保護層を設けた可逆性感熱記録材料も知られており(特開平1-133781号、特開平2-566号、特開昭63-221087号、特開昭63-317385号等公報)、また、保護層液のモノマー成分や溶剤から感熱層を保護するために、保護層と感熱層との間にアルコール系溶媒を用いた中間層を設けた可逆性感熱記録材料も知られている(特開平1-133781号公報)。

【0004】 しかしながら、これらの可逆性感熱記録材料は画像形成及び消去をヒートローラーやサーマルヘッド等で行なうと表面に付着したゴミ、ホコリ等の凹凸のある部分は可逆性感熱記録材料とサーマルヘッド等の加熱体との間にすきまができ、可逆性感熱記録材料に熱が伝達しなくなるため、均一な画像形成及び消去ができない

いという欠点があった。

【0005】 また支持体がポリエステルフィルムの場合は問題はないが、最近カード分野において、クレジットカードやキャッシュカード等が多数使用され、これらカードの支持体は硬質ポリ塩化ビニルフィルムであり、該ポリ塩化ビニルフィルムは溶剤系の感熱記録層処方では溶解してしまいダメージを受けてしまうという欠点がある。更に該硬質ポリ塩化ビニルフィルムよりなる支持体はかなり硬度が高く、その上に塗布した感熱記録層はサーマルヘッドとのマッチング性が不良で、良質な画像を得られないという欠点がある。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記欠点を解消し、感熱層表面にゴミ、ホコリ等が付着しても、加熱体との密着性がよく、また支持体に硬質ポリ塩化ビニルフィルムを用いた場合でも、該支持体が溶剤による溶解ダメージを受けず、しかも加熱体との密着性に優れ、均一な画像形成及び消去できる可逆性感熱記録材料を提供するものである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、支持体上に樹脂母材及びこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分とし温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層を設けた可逆性感熱記録材料において、支持体と感熱層との間に、ゴム弾性を有する樹脂を主成分とするアンカー層を設けたことを特徴とする可逆性感熱記録材料が提供され、また、硬質ポリ塩化ビニルフィルムからなる支持体上に、樹脂母材及びこの樹脂母材中に分散された有機低分子物質を主成分とし、温度に依存して透明度が可逆的に変化する感熱層を設けた可逆性感熱記録材料において、支持体と感熱層との間にアンカー層を設けたことを特徴とする可逆性感熱記録材料が提供され、特に、該アンカー層が、水系溶媒を用いた樹脂液を前記支持体上に塗布し、乾燥させて設けたものであること、或いは、該アンカー層が、ゴム弾性を有する樹脂からなることを特徴とする可逆性感熱記録材料が提供される。

【0008】 すなわち、本発明においては、アンカー層のゴム弾性を有する樹脂として、「伸び」が100%以上の樹脂を用いることで、可逆性感熱記録材料の表面にゴミ、ホコリ等が付着しても、サーマルヘッド等で加熱し、画像形成-消去を行なう際に、アンカー層のゴム弾性を有する樹脂が収縮するので、可逆性感熱記録材料とサーマルヘッド等との密着性が良くなり、可逆性感熱記録材料に均一に熱が伝わるため、均一な画像形成及び消去ができる。尚、ゴム弾性を有する樹脂の「伸び」は下記数1(JIS K 6301)で算出される。

## 【数1】

3

$$E = \frac{L_1 - L_0}{L_0} \times 100$$

【0009】図2、図3に、アンカー層としてゴム弾性を有する樹脂及びゴム弾性のない樹脂をそれぞれ用いた可逆性感熱記録材料とサーマルヘッドとの間に、ゴミ、ホコリを存在させたときの密着状態を示す。図2はアンカー層にゴム弾性のある樹脂を用いた可逆性感熱記録材料の場合、図3はアンカー層にゴム弾性のない樹脂を用いた可逆性感熱記録材料の場合を示したものである。

【0010】ゴム弾性を有する樹脂としては、シリコーンゴム、ブタジエンゴム、ウレタンゴム、イソブレンゴム、ニトリルブタジエンゴム、高飽和ニトリルゴム、エチレンプロピレンゴム、フッ素ゴム、ステレンブタジエンゴム、クロロブレンゴム、アクリルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、塩素化ポリエチレン、エチレンアクリルゴム、エビクロロヒドリンゴム、多硫化ゴム、ブチルゴム、等が挙げられる。

【0011】また、支持体として、硬質ポリ塩化ビニルフィルムを用いた場合、該ポリ塩化ビニルフィルムを溶解せず、かつ感熱層形成用塗布液に溶解しないアンカー層形成用塗布液としては、(1)アルコール系溶媒を用いた樹脂液、(2)水系溶媒を用いた樹脂液、(3)硬化性樹脂液、が挙げられる。

【0012】(1)アルコール系溶媒を用いた樹脂液を構成する樹脂としては、特に有機溶剤に強いポリアミド樹脂を主成分とするものが特に望ましい。ポリアミド樹脂はアミド基でアルキレン基が結合されたものが多数集まってできた線状合成高分子物質であってナイロンで代表される。ナイロンには、ナイロン $m-n$  ( $m$ はジアミン、 $n$ は二塩基酸のそれぞれの炭素原子数) とナイロン $n$  ( $n$ は $\omega$ -アミノ酸、またはラクタムの炭素原子数) の二つのタイプがあって、前者のタイプで工業的規模で生産されているものにナイロン6-6(ポリヘキサメチレンジアミド、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮合体)、ナイロン6-10(ポリヘキサメチレンセバサミド、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮合体)、後者にはナイロン6(ポリカブリミド、 $\epsilon$ -カブロラクタムの開環重合体)、ナイロン11(ポリウニデカナミド、 $\omega$ -アミノウンデカン酸の縮合体)、ナイロン12(ラウリンラクタムの開環重合体)などがある。そのほか、共重合ナイロン、ナイロンを化学的に変性したもの、特殊な添加物を加えたもの等が挙げられる。共重合ナイロンとしては6/6-6/6-10の三次元重合体が代表的であるが、6/6-6/ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン-6の共重合体や一部に11, 12あるいはその他のナイロンを共重合させたものもある。変性ナイロンとしてはN-アルコキシメチル変性ナイロン(タイプ8ナイロン)が挙げられる。これらの共重合ナイロン、変性ナイロンは、メタノール、エタノール、あるいは、これらとトリクロレンなどの塩素

4

E : 伸び (%)

L<sub>0</sub> : 標準距離 (mm)L<sub>1</sub> : 切断時の繊維間の長さ (mm)

化炭化水素との混合液に溶解するたゞアルコール可溶性ナイロンとも呼ばれる。また、他にリン酸系の溶媒を添加して合成する超高重合度ナイロン、非結晶性にした透明ナイロン、結晶核剤を添加した微結晶性ナイロン等が挙げられる。更に、これらをメラミン、エボキシ等と架橋させ、耐熱性、耐湿性を向上させることも可能である。

【0013】(2)水系溶媒を用いた樹脂液を構成する樹脂としては、特に有機溶剤に強いポリビニルアルコールが好ましい。更に、メラミン等架橋剤を用いて架橋させて、耐熱性、耐湿性を向上させることもできる。

【0014】(3)硬化性樹脂液としては、前記(1)及び(2)の樹脂の架橋型のもの、更に水系エマルジョン型樹脂に架橋剤を加えたもの等が挙げられる。

【0015】アンカー層の厚みは0.1~50μm程度が好ましく、特に0.2~20μmが好ましい。

【0016】本発明の可逆性感熱記録材料は、前記のごとき透明度変化(透明状態、白濁不透明状態)を利用しておる、この透明状態と白濁不透明状態との違いは次のように推測される。すなわち、(I)透明の場合には樹脂母材中に分散された有機低分子物質の粒子は有機低分子物質の大きな粒子で構成されており、片側から入射した光は散乱されること無く反対側に透過するため透明に見えること、また、(II)白濁の場合には有機低分子物質の粒子は有機低分子物質の微細な結晶が集合した多結晶で構成され、個々の結晶の結晶軸がいろいろな方向を向いているため片側から入射した光は有機低分子物質粒子の結晶の界面で何度も屈折し、散乱されるため白く見えること、等に由来している。

【0017】図1(熱による透明度の変化を表わしている)において、樹脂母材と、この樹脂母材中に分散された有機低分子物質とを主成分とする感熱層は、例えば $T_0$ 以下の常温では白濁不透明状態にある。これを温度 $T_1$ に加熱すると透明になり、この状態で再び $T_0$ 以下の常温に戻しても透明のままである。これは温度 $T_1$ から $T_0$ 以下に至るまでに有機低分子物質が半溶融状態を経て多結晶から単結晶へと結晶が成長するためと考えられる。更に $T_0$ 以上の温度に加熱すると、最大透明度と最大不透明度との中間の半透明状態になる。次に、この温度を下げて行くと、再び透明状態をとることなく最初の白濁不透明状態に戻る。これは温度 $T_1$ 以上で有機低分子物質が溶融後、冷却されることにより多結晶が析出するためであると考えられる。なお、この不透明状態のものを $T_1$ ~ $T_0$ 間の温度に加熱した後、常温即ち $T_0$ 以下の温度に冷却した場合には透明と不透明との中間の状態をとることができる。また、前記常温で透明になったものも再び $T_1$ 以上の温度に加熱した後常温に戻せば、再び白濁不透明状態に

5

戻る。即ち、常温で不透明及び透明の両形態並びにその中間状態をとることができる。

【0018】従って、熱を選択的に与えることにより感熱層を選択的に加熱し、透明地に白濁画像、白濁地に透明画像を形成することができ、その変化は何回も繰り返すことが可能である。そして、このような感熱層の背面に着色シートを配置すれば、白地に着色シートの色の画像または着色シートの色の地に白色の画像を形成することができる。また、OHP(オーバーヘッドプロジェクター)などで投影すれば、白濁部は暗部になり、透明部は光が透過しスクリーン上では明部となる。

【0019】本発明に係る可逆性感熱記録材料を作るには一般に(1)樹脂母材及び有機低分子物質の2成分を溶解した溶液、又は(2)樹脂母材の溶液(溶剤としては有機低分子物質のうちの少なくとも1種を溶解しないものを用いる)に有機低分子物質を微粒子状に分散した分散液を前記アンカー層を設けたプラスチックフィルム、特に硬質ポリ塩化ビニルフィルム、ガラス板、金属板などの支持体上に塗布乾燥して感熱層を形成せしめればよい。

【0020】感熱層又は感熱記録材料作成用溶剤としては、樹脂母材及び有機低分子物質の種類によって種々選択できるが、例えばテトラヒドロフラン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、クロロホルム、四塩化炭素、エタノール、トルエン、ベンゼン等が挙げられる。なお、分散液を使用した場合はもちろんであるが、溶液を使用した場合も得られる感熱層中では有機低分子物質は微粒子として析出し、分散状態で存在する。

【0021】感熱層に使用される樹脂母材は有機低分子物質を均一に分散保持した層を形成すると共に、最大透明時の透明度に影響を与える材料である。このため樹脂母材は透明性が良く、機械的に安定で、且つ成膜性の良い樹脂が好ましい。

【0022】このような樹脂としては、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル-マレイン酸共重合体、塩化ビニル-アクリレート共重合体等の塩化ビニル系共重合体;ポリ塩化ビニリデン、塩化ビニリデン-塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合体等の塩化ビニリデン系共重合体;ポリエステル;ポリアミド;ポリアクリレート又はポリメタクリレート或いはアクリレート-メタクリレート共重合体;シリコン樹脂等が挙げられる。これらは単独で或いは2種以上混合して使用される。

【0023】一方、有機低分子物質としては記録層で熱により多結晶から单結晶に変化するものであればよく、一般に融点30~200°C好ましくは50~150°C程度のものが使用される。このような有機低分子物質としてはアルカノール;アルカンジオール;ハロゲンアルカノールまたはハロゲンアルカンジオール;アルキルアミン;アルカン;アルケン;アルキン;ハロゲンアルカン;ハロ

6

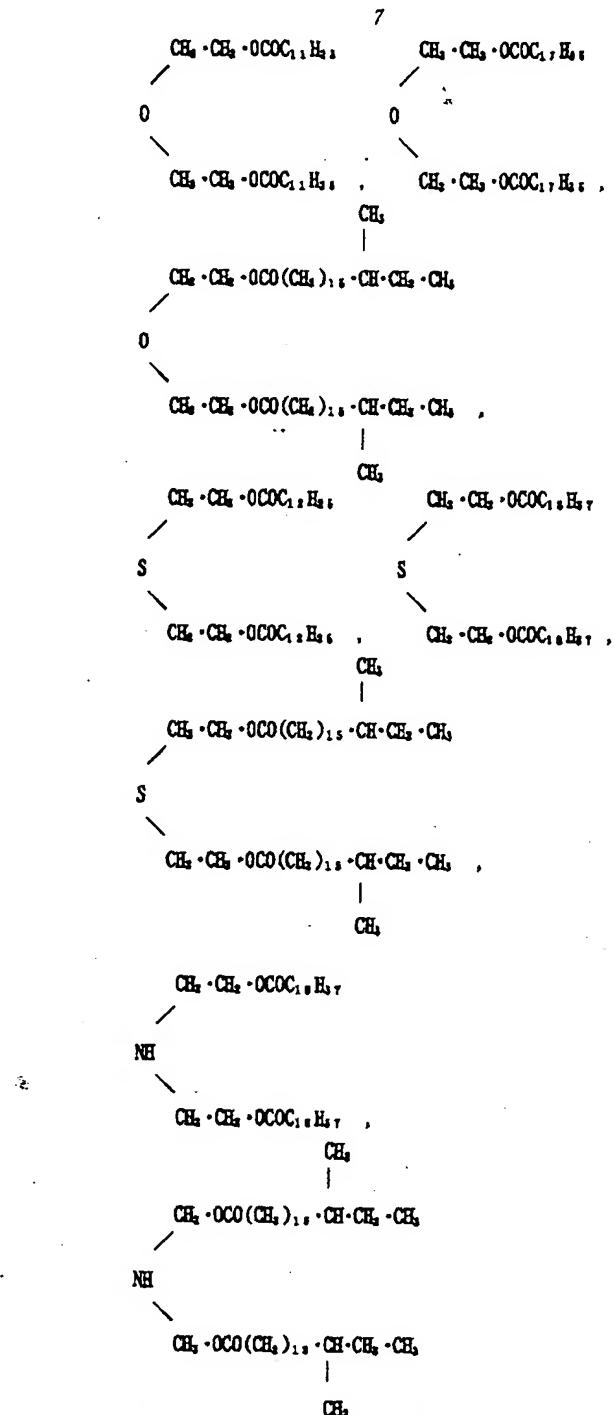
ゲンアルケン;ハロゲンアルキン;シクロアルカン;シクロアルケン;シクロアルキン;飽和または不飽和モノまたはジカルボン酸又はこれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩;飽和または不飽和ハロゲン脂肪酸またはこれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩;アリルカルボン酸またはそれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩;ハロゲンアリルカルボン酸またはそれらのエステル、アミド又はアンモニウム塩;チオアルコール;チオカルボン酸又はそれらのエステル、アミンまたはアンモニウム塩;チオアルコールのカルボン酸エステル等が挙げられる。これらは単独で又は2種以上混合して使用される。これらの化合物の炭素数は10~60、好ましくは10~38、特に10~30が好ましい。エステル中のアルコール基部分は飽和していても、又、飽和していないくてもよく、またハロゲン置換されていてもよい。いずれにしても有機低分子物質は分子中に酸素、窒素、硫黄及びハロゲンの少くとも1種、例えば-OH、-COOH、-CONH<sub>2</sub>、-COOR、-NH<sub>2</sub>、-S-、-S-S-、-O-、ハロゲン等を含む化合物であることが好ましい。

【0024】更に具体的には、これら化合物としてはラウリン酸、ドデカン酸、ミリスチン酸、ペントデカン酸、バルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、ノナデカン酸、アラギン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸;ステアリン酸メチル、ステアリン酸テトラデシル、ステアリン酸オクタデシル、ラウリン酸オクタデシル、バルミチン酸テトラデシル、ベヘン酸ドデシル等の高級脂肪酸のエステル;

C16H33-O-C16H33, C16H33-S-C16H33,

C16H33-S-C16H33, C16H33-S-C16H33,

【0025】C16H33-S-C16H33, C16H33-S-S-C16H33,



等のエーテル又はチオエーテル等がある。中でも本発明では高級脂肪酸、特にパルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸等の炭素数16以上の高級脂肪酸が好ましく、炭素数16~24の高級脂肪酸が更に好ましい。

【0025】透明化できる温度の幅を広げるには、この明細書において記載した有機低分子物質を適宜組合せる。

か、または、そうした有機低分子物質と融点の異なる他の材料とを組合せればよい。これらは例えば特開昭63-39378号、特願昭63-130380号などの公報や、特願昭63-14754号、特願平1-140109号などの明細書に開示されているが、これらに限定されるものではない。なお、感熱層中の有機低分子物質と樹脂母材との割合は、重量比で2:1~1:16程度が好ましく、1:1~1:3が更に好ましい。樹脂母材の比率がこれ以下になると、有機低分子物質を樹脂母材中に保持した膜を形成することが困難となり、またこれ以上になると、有機低分子物質の量が少ないと不透明化が困難になる。

【0026】感熱層には以上の成分の他に、透明画像の形成を容易にするために、界面活性剤、高沸点溶剤等の添加物を添加することができる。これらの添加物の具体例は次の通りである。

高沸点溶剤の例；リン酸トリブチル、リン酸トリ-2-エチルヘキシル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレジル、オレイン酸ブチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘプチル、フタ  
20 酸ジ- $\alpha$ -オクチル、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジイソノニル、フタル酸ジオクチルデシル、フタル酸ジイソデシル、フタル酸ブチルベンジル、アジピン酸ジブチル、アジピン酸ジ- $\alpha$ -ヘキシル、アジピン酸ジ-2-エチルヘキシル、アゼライン酸ジ-2-エチルヘキシル、セバシン酸ジブチル、セバシン酸ジ-2-エチルヘキシル、ジエチレングリコールジベンゾエート、トリエチレングリコールジ-2-エチルブチラート、アセチルリシノール酸メチル、アセチルリシノール酸ブチル、ブチルフタリルブチルグリコレート、アセチルクエン酸トリブ  
30 チル。

### 界面活性剤、その他の添加物の例：

【0027】多価アルコール高級脂肪酸エステル；多価アルコール高級アルキルエーテル；多価アルコール高級脂肪酸エステル、高級アルコール、高級アルキルフェノール、高級脂肪酸高級アルキルアミン、高級脂肪酸アミド、油脂又はポリプロピレングリコールの低級オレフィンオキサイド付加物；アセチレングリコール；高級アルキルベンゼンスルホン酸のNa、Ca、Ba又はMg塩；高級脂肪酸、芳香族カルボン酸、高級脂肪酸スルホン酸、芳香族スルホン酸、硫酸モノエステル又はリン酸モノ-又はジ-エステルのCa、Ba又はMg塩；低度碳酸化油；ポリ長鎖アルキルアクリレート；アクリル系オルゴマー；ポリ長鎖アルキルメタクリレート；長鎖アルキルメタクリレート～アミン含有モノマー共重合体；スチレン～無水マレイン酸共重合体；オレフィン～無水マレイン酸共重合体。

【0028】この記録材料の画像を反射画像として用いる場合には、記録層の背面に光を反射する層を設けると記録層の厚みを薄くしてもコントラストを上げることができる。具体的にはAl, Ni, Sn等を蒸着することが挙げられる。

9

られる(特開昭64-14079号公報に記載)。

【0029】また、感熱層上に感熱層を保護するために保護層を設けることができる。感熱層上に積層する保護層(厚さ0.1~5μm)の材料としては、シリコーン系ゴム、シリコーン樹脂(特開昭63-221087号公報に記載)、ポリシロキサングラフトポリマー(特願昭62-152550号に記載)や紫外線硬化樹脂又は電子線硬化樹脂(特願昭63-310600号に記載)等が挙げられる。いずれの場合も、塗布時に溶剤を用いるが、その溶剤は、感熱層の樹脂ならびに有機低分子物質を溶解しにくいほうが望ましい。感熱層の樹脂及び有機低分子物質を溶解しにくい溶剤としてはn-ヘキサン、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等が挙げられ、特にアルコール系の溶剤がコスト面から望ましい。

【0030】更にまた、保護層形成液の溶剤やモノマー成分等から感熱層を保護するために、保護層と感熱層と\*

スチレン/ブタジエン共重合体

(三井東圧社製: ポリラック750)

水

10

\*の間に中間層を設けることができる(特開平1-133781号公報に記載)。中間層の材料としては感熱層中の樹脂母材として挙げたものその他に下記のような熱硬化性樹脂、熱可塑性樹脂が使用可能である。即ち、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリウレタン、飽和ポリエステル、不飽和ポリエステル、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリカーボネート、ポリアミド等が挙げられる。中間層の厚さは0.1~2μmくらいが好ましい。

10 【0031】

【実施例】本発明を実施例により更に詳しく述べるが本発明はこれに限定されるものではない。なおここで部及び%はとともに重量基準である。

実施例1

約100μm厚のポリエステルフィルム上に、

よりなる溶液を塗布し、5μm厚のアンカー層を設けた。 20 さらにその上に

ベヘン酸	6部
------	----

エイコサン2酸	4部
---------	----

フタル酸ジイソデシル	3部
------------	----

塩化ビニル~酢酸ビニル共重合体	
-----------------	--

(UCC社製 VYBHD)	25部
---------------	-----

T. H. F	150部
---------	------

トルエン	15部
------	-----

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して約8μmの感熱層(可逆性感熱記録層)を設けて可逆性感熱記録材料を作成した。さらにその上に

ポリアミド樹脂(東レ社製: CM8000)	10部
-----------------------	-----

メタノール	90部
-------	-----

よりなる溶液を塗布し、加熱乾燥して1μm厚の中間層を設けた。さらにその上に

ウレタンアクリレート系紫外線硬化性	
-------------------	--

樹脂の75%酢酸ブチル溶液(大日本イ	
--------------------	--

ンキ化学社製、ユニディックC7-157)	10部
----------------------	-----

トルエン	10部
------	-----

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥後、80w/cmの紫外線ランプで硬化させ、約2μm厚のオーナードコート層を設けて可逆性感熱記録材料を作った。 ★

エステルウレタンアクリレート系紫外線	
--------------------	--

硬化型樹脂の80%酢酸ブチル溶液(大日	
---------------------	--

本インキ化学社製、ユニディックV-4220)	10部
------------------------	-----

トルエン	10部
------	-----

よりなる溶液を塗布し、加熱乾燥後、紫外線ランプで硬化させ20μm厚のアンカー層を設けた以外は実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。 ☆

ブタジエン樹脂	10部
---------	-----

(日本合成ゴム社製: JSR RB820)	
-----------------------	--

トルエン	10部
------	-----

を用いる以外は実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。 50 料を作成した。

11

## 【0034】実施例4、

ボリアミド樹脂（東レ社製：CN8000）  
メタノール  
よりなる溶液を塗布し、加熱乾燥し5μm厚のアンカ一層  
ベヘン酸  
エイコサン2酸  
フタル酸ジイソデシル  
塩化ビニル～酢酸ビニル共重合体  
(ucc社製 VYHH)  
T. H. F  
トルエン

12

約0.8mm厚の硬質ポリ塩化ビニルフィルム上に、

15部  
85部  
6部  
4部  
3部  
25部  
150部  
15部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥して約8μmの感熱層(可逆性感熱記録層)を設けて可逆性感熱記\*

ウレタンアクリレート系紫外線硬化性  
樹脂の75%酢酸ブチル溶液(大日本イ  
ンキ化学社製、ユニディックC7-157)  
トルエン

10部  
10部

よりなる溶液をワイヤーバーで塗布し、加熱乾燥後、80w/cmの紫外線ランプで硬化させ、約2μm厚のオーバーコート層を設けて可逆性感熱記録材料を作った。※20

ポリビニルアルコール  
水

5部  
100部

よりなる溶液を塗布し、加熱乾燥し、約8μm層のアンカ一層を設けた以外は実施例4と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

エステルウレタンアクリレート系紫外線  
硬化型樹脂の80%酢酸ブチル溶液(大日本イ  
ンキ化学社製、ユニディックV-4220)  
トルエン

10部  
10部

よりなる溶液を塗布し、加熱乾燥後、紫外線ランプで硬化させ20μm厚のアンカ一層を設けた以外は実施例4と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

ブタジエン樹脂  
(日本合成ゴム社製：ISR RB820)  
トルエン

10部  
10部

を用いる以外は実施例4と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

次いでサーマルヘッド(8dots/mm)、印加電力1W、印加パルス巾0.7msec)で白濁に印字し、ヒートローラー(80~85°C、10mm/min)で透明に消去したときの白濁画像を消去の均一性を目視判定した。その結果を表1に示す。

## 【0038】比較例

アンカ一層を用いない以外は実施例1と同様にして可逆性感熱記録材料を作成した。

【0039】以上のようにして作成した可逆性感熱記録材料について、先ず塗布表面の均一性を観察、評価し、

40 【0040】

【表1】

	実施例							比較例
	1	2	3	4	5	6	7	
塗布面均一性	-	-	-	○	○	○	○	×
画像均一性	○~△	○	○	△	△	○	○	×

## 【0041】

【発明の効果】実施例の記載から明らかな様に本発明の可逆性感熱記録材はアンカー層をゴム弾性を有する樹脂で形成することにより、サーマルヘッド等の加熱体と可逆性感熱記録材料との密着性がよくなり、均一に熱が伝わるので均一な画像の形成及び消去をすることができるという効果がある。また、支持体に硬質ポリ塩化ビニルフィルムを用いた場合でも、感熱層形成用塗布液による悪影響を受けず、塗布面が均一性に優れているという効果がある。

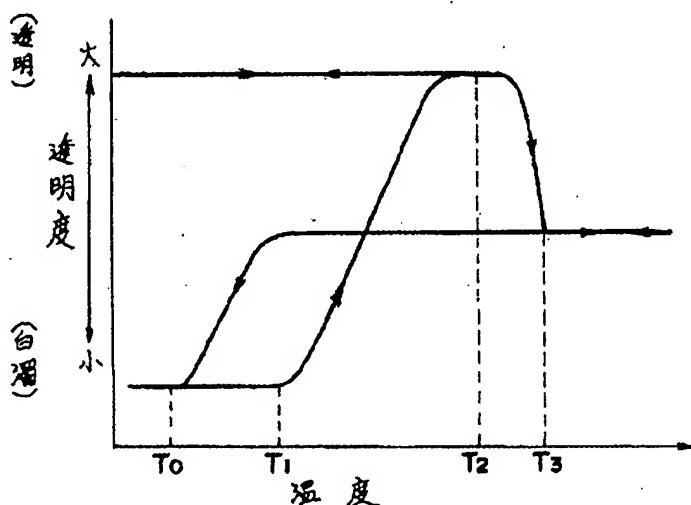
## 10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る可逆性感熱記録材料の熱による透明度の変化を表わした図である。

【図2】アンカー層として、ゴム弾性を有する樹脂を用いた本発明の可逆性感熱記録材料のサーマルヘッドとの密着性を示したもの。

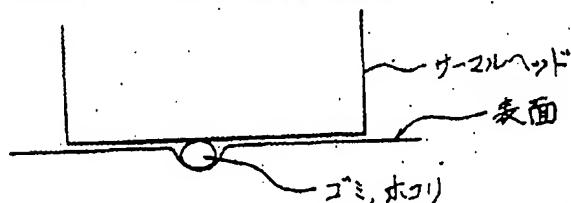
【図3】アンカー層として、ゴム弾性のない樹脂を用いた比較例の可逆性感熱記録材料のサーマルヘッドとの密着性を示したもの。

【図1】



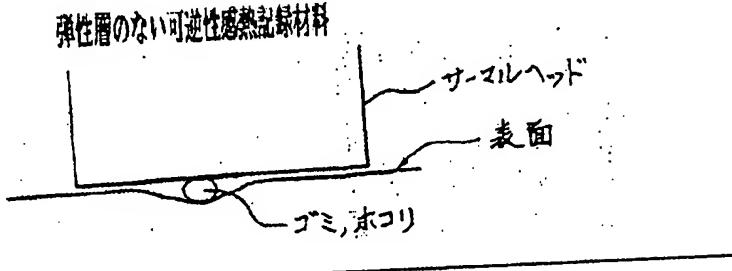
【図2】

弾性のあるアンカー層をもつ可逆性感熱記録材料



(9)

【図3】



## フロントページの続き

(72)発明者 諸星 邦親  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内

(72)発明者 野原 通  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内  
(72)発明者 鈴木 明  
東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式  
会社リコー内